

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-339635

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl.

B01J 37/02  
B01J 27/185  
B01J 31/12  
C10G 45/04  
C10G 45/06  
C10G 45/08  
C10G 49/04

(21)Application number : 05-152571

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 01.06.1993

(72)Inventor : AMANO TAKUYA  
MORINAGA KUNIYOSHI

## (54) PREPARATION OF HYDROGENATION CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a method for preparation of a hydrogenation catalyst with high activity.

**CONSTITUTION:** This method is the one for preparation of a hydrogenation catalyst, which is obtained by carrying the catalyst on at least one of the sixth group metals and the eighth group metals in the periodic table and an org. acid solution pref. contg. phosphorus, dried at 200°C or lower, and then, impregnated with 0.1-2.0-fold mole org. acid or polyhydric alcohol based on the carried metal and dried at 200°C or lower.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-339635

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 37/02	1 0 1 E	8017-4G		
27/185	X	9342-4G		
31/12	Z A B X	8017-4G		
C 1 0 G 45/04	Z A B B	2115-4H		
45/06	Z A B B	2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-152571

(22)出願日 平成5年(1993)6月1日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 天野 琢也

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社日鉱共石内

(72)発明者 守永 邦芳

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社日鉱共石内

(74)代理人 弁理士 並川 啓志

(54)【発明の名称】 水素化処理触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高活性を有する水素化処理用触媒の製造方法の提供。

【構成】 触媒担体に周期率表第6属金属及び第8属金属のいずれか1種以上と有機酸、さらに好ましくはこれにリンを含有させた溶液を用いて前記金属を担持した後、200℃以下で乾燥し、次いで、これに当該担持金属に対して0.1～2.0倍モル量の有機酸または多価アルコールを含浸させ、200℃以下で乾燥することからなる水素化処理用触媒の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒担体に周期率表第6属金属及び第8属金属のいずれか1種以上と有機酸とを含有する溶液を用いて前記金属を担持した後、200℃以下で乾燥し、次いで、これに当該担持金属に対して0.1～2.0倍モル量の有機酸または多価アルコールを含浸させ、200℃以下で乾燥することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

【請求項2】 触媒担体に周期率表第6属金属及び第8属金属のいずれか1種以上とリン及び有機酸とを含有する溶液を用いて前記金属を担持した後、200℃以下で乾燥し、次いで当該担持金属に対して0.1～2.0倍モル量の有機酸または多価アルコールを含浸させ、200℃以下で乾燥することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素油の水素化処理用触媒の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、石油留分等の炭化水素油の水素添加、脱硫、脱窒素、水素化分解等を行う水素化処理触媒としては、アルミナ、チタニア、シリカ、マグネシア等の無機酸化物からなる多孔性触媒担体に周期率表第6属金属および第8属金属を活性金属として担持したものが使用されている。一般に、この第6属金属としてはモリブデンやタングステンが、第8属金属としてはニッケルやコバルトが用いられている。これらの水素化処理触媒における活性点は、担体上の活性金属硫化物の表面や結晶エッジに形成されると考えられるので、金属硫化物の表面積を大きくすればするほど活性点の数が増加し、高い活性が得られることになる。すなわち、高い活性を有する触媒を得るには金属硫化物の表面積を大きくすることがあり、このためには金属硫化物は高分散状態にあることが良く、したがって活性金属を高分散状態で担体に担持することが不可欠とされている。

【0003】 従来、炭化水素油の水素化処理触媒は担持させる金属を含有させた液からなる担持液を触媒担体に含浸させた後、400℃以上で焼成している。しかしこの焼成工程によって、担体表面上に高分散に担持していた活性金属が熱にさらされ、凝集や粒子化を起こし金属の分散性を低下させる。さらに、この400℃以上の焼成により引き起こされる金属の焼結で活性金属が結晶化するため、焼成後の触媒に対する活性化向上を目的とした各種の処理（例、再分散化）は効果を示し難い。

【0004】 最近、含窒素有機化合物（ニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン）を錯化剤として担持液調製時に使用し、この担持液をアルミナ担体やシリカ担体に含浸させた後、200℃以下で乾燥し、焼成を行わないまま触媒とする触媒調製方法が開

示されている（特開昭61-114737号公報）。この方法により調製された触媒は、400℃以上で焼成した触媒より高活性を示すことが明らかになっている。また、活性金属を担持し、これを200℃未満で乾燥し、これにカルボン酸を添加して200℃未満で乾燥して触媒を調製する方法が提案されている（特開平4-166233号公報、特開平4-244238号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、地球の環境問題の高まりや原油の重質化等により、従来に増して過酷な水素添加、脱硫、脱窒素、水素化分解脱硫等が要求され、この要望を満たすため、さらに活性の向上した触媒が要求されている。

【0006】 本発明は、上記現状に鑑みなされたもので、本発明の目的は、さらに高活性を有する水素化処理用触媒の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための手段としての本発明の方法は、触媒担体に周期率表第6属金属及び第8属金属のいずれか1種以上と有機酸、さらに好ましくはこれにリンを含有させた溶液を用いて前記金属を担持した後、200℃以下で乾燥し、次いで、これに当該担持金属に対して0.1～2.0倍モル量の有機酸または多価アルコールを含浸させ、200℃以下で乾燥するものである。

【0008】 本発明で使用する触媒担体としては、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、シリカ、マグネシア等の多孔性無機酸化物が好適であり、周期率表第6属金属としてはモリブデンあるいはタングステンが、周期率表第8属金属としてはコバルトあるいはニッケルが好適である。これらの金属は、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、アンモニウム塩の形態のものを、いずれか1種、或いは2種以上の組合せで用いることができ、水素化処理触媒として一般に採用されている担持量、すなわち酸化物換算で周期率表第6属金属は5～30重量%、第8属金属は2～10重量%担持することが好ましい。

【0009】 さらに、リンは活性金属に対し安定剤として作用しているものと推定されるが、リンの担持により、さらに活性等の触媒性能に向上が認められる。この場合のリンは、酸化物換算で0.1～5重量%担持することが好ましく、リンの供給原料としては正リン酸等の各種リン酸を使用する。

【0010】 上記金属、或いはリンに有機酸または多価アルコールを含有する溶液を担持させるが、この有機酸或いは多価アルコールは活性金属に対し配位子として作用し錯体を形成して金属の分散性を向上させ、維持させると同時に金属の結晶形態が担体表面での活性点の発現に好ましい状態を形成しているようである。この有機酸は活性金属の総モル量に対し0.1～2.0モル量とする

ことが好ましく、有機酸としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、炭酸エチレン、酢酸、メトキシ酢酸、多価アルコールとしてはエチレングリコール等を使用できる。

【0011】これらの溶液を触媒担体中含浸させるが、この含浸には触媒担体が吸収できる量の前記溶液を用意し、触媒担体をゆるく攪拌しながら、前記液をスプレーするとよい。次いで該含浸物を乾燥するが、この時の乾燥温度は担体表面上の活性金属の凝集を防止するために200℃以下、特に、乾燥効率の点から110～150℃とすることが好ましい。

【0012】本発明では、上記の方法で調製した金属担持物に、さらに有機酸又は／及び多価アルコール水溶液を含浸させるもので、これによりさらなる触媒性能の向上が認められる。この時触媒上に含浸した有機酸や多価アルコールは一度担体表面上に担持した活性金属に対し再錯化剤として作用するようである。すなわち、担体との結合に関与していない金属部分に再度配位子として作用し錯体を形成させ、まだ活性金属が担持していない担体表面上に吸着させることで活性点を増加させているようである。この場合に含浸させる有機酸又は／及び多価アルコールの量は活性金属の総モル量に対し、0.1～2.0モル量とすることが好ましく、有機酸及び多価アルコールとしては、上記金属の担持の際に用いたものと同じでも、異なったものでもよい。

【0013】これらの有機酸又は／及び多価アルコール水溶液を含浸させた後、この含浸物を乾燥するが、この時の乾燥温度は触媒表面上の活性金属の凝集を防止するために200℃以下、特に好ましくは、110～150℃とすることが好ましい。

【0014】本発明の水素化処理触媒は担持液調製時に添加する有機酸によって活性金属の高分散状態の維持を、触媒乾燥後に含浸させる有機酸又は／及び多価アルコールによってさらなる高分散状態を発現させ、次いで一般には行われる焼成工程を経ないことでこの高分散状態を反応まで維持したものである。

【0015】本発明の触媒は、石油の各種留分や蒸留残渣等の炭化水素油の水素添加、脱硫、脱窒素、水素化分\*

\*解等の水素化処理に好適に用いられる。

【0016】

【発明の効果】本発明の方法で調製した触媒の活性は極めて高く、その結果、炭化水素油の深度脱硫や脱窒素等の高度な水素化処理が可能となる。

【0017】

【実施例】比表面積240m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.616ml/gのγ-アルミナ担体150gに三酸化モリブデン29.3g、炭酸コバルト13.07g、85%リン酸14.55g、クエン酸30gと水から調製した担持液150mlを含浸させ、130℃で20時間乾燥した。次ぎに、該乾燥物に対し、表3に記載した有機酸または多価アルコール(含浸剤と表示)を同じく表3に記載した量だけ含浸させ、130℃で20時間乾燥して本発明の触媒調製方法による触媒A、B、C、D、E、F、G、Hを調製した。また、表3中の有機酸または多価アルコールの量は、触媒に担持した活性金属の総モル数に対する倍数を示した。

【0018】触媒A、B、C、D、E、F、G、Hのモリブデンの含有量は、酸化物換算で15重量%、コバルトの含有量は酸化物換算で3.8重量%、リンの含有量は酸化物換算で4.6重量%であった。

【0019】これらの触媒A、B、C、D、E、F、G、Hを用いて、表1の性状を有する中東系直留軽油で、表2の条件下に触媒活性テストを行った。

【表1】

比重(15/4℃)	0.8512
硫黄(wt%)	1.55
蒸留性状(℃)	
IBP	219.5
50%留出点	300.0
終 点	348.5

【表2】

触媒量(ml)	10
原料油液空間速度(Hr <sup>-1</sup> )	3
反応水素圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	30
反応温度(℃)	320、340、360
水素/油流量比(Nl/l)	100
通油時間(hr)	44

【0020】得られた水素化脱硫データ結果から、平均 50 反応速度定数を求め、比較例1の触媒Iの速度定数を1

0.0とし、これに対する相対値で脱硫活性を表わし、表3に示した。この場合、速度定数は脱硫反応速度が原料軽油の硫黄濃度の1.5乗に比例するとし、平均反応速\*

\*速度定数は320℃、340℃、360℃の3点の反応速度定数の平均値を用いた。

【表3】

触 媒	含浸剤	含浸量	脱硫活性
A	クエン酸	0.33	134
B	リンゴ酸	0.5	136
C	酒石酸	0.5	155
D	マロン酸	0.5	141
E	メトキシ酢酸	1.0	144
F	炭酸エチレン	1.0	151
G	エチレングリコール	1.0	140
H	酢酸	1.0	138
I	メトキシ酢酸	1.0	100
J	—	—	110
市販触媒	—	—	106

【0021】

【比較例1】比表面積240m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.616ml/gのγ-アルミナ担体150gに三酸化モリブデン29.39g、炭酸コバルト13.07g、85%リン酸14.55gと水とから調製した担持液150mlを含浸させ、130℃で20時間乾燥した。次ぎに、該乾燥物に対し、メトキシ酢酸を表3に記載した量だけ含浸させ、130℃で20時間乾燥して触媒Iを調製した。

【0022】触媒Iのモリブデンの含有量は酸化物換算で15重量%、コバルトの含有量は酸化物換算で3.8重量%、リンの含有量は酸化物換算で4.6重量%であった。

【0023】この触媒Iを用いて、実施例と同様に触媒活性テストを行い、得られた結果を表3に併せて記載した。

【0024】

【比較例2】比表面積240m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.616ml/gのγ-アルミナ担体150gに三酸化モリブデン29.39g、炭酸コバルト13.07g、85%リン酸14.55g、クエン酸30gと水とから調製した担持液150mlを含浸させ、130℃で20時間乾燥し、これをそのまま触媒Jとした。

【0025】この触媒Jのモリブデンの含有量は酸化物換算で15重量%、コバルトの含有量は酸化物換算で3.8重量%、リンの含有量は酸化物換算で4.6重量%であった。これを用いて、実施例と同様に触媒活性テストを行い、得られた結果を表3に併せて記載した。

【0026】

【比較例3】モリブデンが酸化物換算で15重量%、コバルトが酸化物換算で3.8重量%、リンが酸化物換算で4.6重量%で、有機酸及び/又は多価アルコールを一切含浸させておらず、しかも500℃以上で焼成してなる市販触媒を用いて、実施例と同様に触媒活性テストを行い、得られた結果を表3に併せて記載した。

【0027】以上の結果、本発明の方法で調製した触媒の活性が極めて高いことが分かる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C10G 45/08

49/04

識別記号

ZAB B 2115-4H

ZAB 2115-4H

庁内整理番号

FI

技術表示箇所